

Docket No.: 50195-269

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Yuuji TANJO, et al.

Serial No.:

Group Art Unit:

Filed: August 28, 2001

Examiner:

For: RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY



**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2000-257766, filed August 28, 2000

cited in the Declaration of the present application. A Certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

Robert L. Price

Registration No. 22,685

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 RLP:prp
Date: August 28, 2001
Facsimile: (202) 756-8087

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

50195-269 5
TANJO et al.
August 28, 2001

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 8月28日

出願番号

Application Number:

特願2000-257766

出願人

Applicant(s):

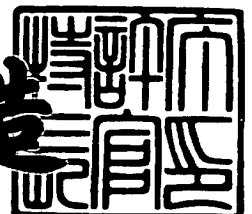
日産自動車株式会社



2001年 4月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3032932

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM99-01718

【提出日】 平成12年 8月28日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 4/02
H01M 4/40
H01M 10/40

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 丹上 雄児

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 大澤 康彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 堀江 英明

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 福沢 達弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 川合 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 小川 止

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンの吸蔵放出が可能な正極と、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解液とを含み、活物質の粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、活物質層の厚さが $20\sim 80\ \mu\text{m}$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】 前記活物質層の空隙率が 50% 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】 前記活物質層の空隙率が $50\sim 60\%$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】 前記活物質層は空隙率の異なる 2 層からなることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】 前記空隙率の異なる 2 層の活物質層は、厚さがそれぞれ $20\sim 30\ \mu\text{m}$ であり、集電体側の前記活物質層の空隙率が 30% 以上、 50% 未満であり、セパレータ側の前記活物質層の空隙率が 50% 以上、 60% 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】 リチウムイオンの吸蔵放出が可能な正極と、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解液とを含み、活物質粒径の異なる 2 層の活物質層からなり、前記活物質粒径の異なる 2 層の活物質層の厚さがそれぞれ $20\sim 30\ \mu\text{m}$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】 前記活物質粒径の異なる 2 層の活物質層は、集電体側の前記活物質層の活物質粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $5\ \mu\text{m}$ 未満であり、セパレータ側の前記活物質層の活物質粒径が $5\sim 20\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】 前記正極の活物質がリチウムマンガニ酸化物であることを特

徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項9】 前記非水電解液の電解質濃度が $1.0 \sim 3.0 \text{ mol/l}$ であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項10】 前記非水電解液の電解質濃度が $1.5 \sim 2.5 \text{ mol/l}$ であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項11】 前記電解質は LiPF_6 、または LiBF_4 であることを特徴とする請求項9または10に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムイオン二次電池に関し、より詳しくは、出力密度が向上したリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

各種電子機器および電動機器の電源として、長時間連続して使用でき、再充電可能な各種二次電池の研究が進められてきた。中でも、ニッケル・カドミウム蓄電池やニッケル・水素蓄電池など民生品として適用されている二次電池と比較して、高エネルギー密度、高出力密度の実現が可能である等の特性を有するリチウムイオン二次電池は、活発な研究開発がなされ、携帯電話、カムコーダー、ノート型パソコン等の携帯用電子機器の電源として実用化されている。

【0003】

また、地球環境汚染および地球温暖化の問題に適応するものとして電気自動車やハイブリッド自動車への関心が高まっており、これらの動力源としてリチウムイオン二次電池の適用が期待されている。自動車などへの適用にあたって、リチウムイオン二次電池は、高出力密度を得るために電池を複数個直列に結合して組電池を形成したときの制御が容易であり、安定性に優れるといった利点も有している。

【 0 0 0 4 】

リチウムイオン二次電池における重要な特性としてはエネルギー密度、出力密度、サイクル特性等があり、特開平 1 1 - 3 1 4 9 8 号公報、特開平 1 1 - 2 9 7 3 5 4 号公報、特開平 1 1 - 3 2 9 4 0 9 号公報にはリチウムイオン二次電池のこれらの特性を改善する技術が開示されている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

特開平 1 1 - 3 1 4 9 8 号公報には、電極の活物質の比表面積および空隙率を調整することにより容量およびサイクル特性を向上させる技術が開示されている。しかしながら、電極の活物質の比表面積および空隙率の関係について考察されているだけで、活物質粒径、電極厚み、空隙率の相互作用については十分な考察がされていなかった。このため、電極厚みや粒径の条件によっては十分な出力密度が得られず、また、電極の活物質の比表面積および空隙率のみの調整では二次電池の性能向上に限界があった。

【 0 0 0 6 】

特開平 1 1 - 2 9 7 3 5 4 号公報には電解質濃度を規定する技術が開示されているが、活物質粒径や電極厚みと電解質濃度との相関関係が記載されていなかった。このため、活物質粒径や電極厚みの条件によっては電解質濃度を大きくしても電解液のリチウムイオン伝導度が低下するため効果的に出力密度を向上させることができなかった。

【 0 0 0 7 】

また、特開平 1 1 - 3 2 9 4 0 9 号公報には、電極の活物質の塗布厚さと活物質の粒径とを規定することによりリチウムイオン二次電池の出力密度を向上させる技術が開示されている。しかしながら、高出力密度を重視する構成であるため、エネルギー密度が低下する問題点があった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、このような従来の種々の問題を勘案し、鋭意検討することにより完成されたものであり、出力密度が向上したリチウムイオン二次電池を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明は、各請求項毎に次のように構成される。

【 0 0 1 0 】

請求項 1 に記載の発明は、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な正極と、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解液とを含み、活物質の粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、活物質層の厚さが $20\sim 80\mu\text{m}$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 1 1 】

請求項 2 に記載の発明は、前記活物質層の空隙率が 50% 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 1 2 】

請求項 3 に記載の発明は、前記活物質層の空隙率が $50\sim 60\%$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 1 3 】

請求項 4 に記載の発明は、前記活物質層は空隙率の異なる 2 層からなることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 1 4 】

請求項 5 に記載の発明は、前記空隙率の異なる 2 層の活物質層は、厚さがそれぞれ $20\sim 30\mu\text{m}$ であり、集電体側の前記活物質層の空隙率が 30% 以上、 50% 未満であり、セパレータ側の前記活物質層の空隙率が 50% 以上、 60% 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 1 5 】

請求項 6 に記載の発明は、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な正極と、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解液とを含み、活物質粒径の異なる 2 層の活物質層からなり、前記活物質粒径の異なる 2 層の活物質層の厚さがそれぞれ $20\sim 30\mu\text{m}$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 1 6 】

請求項 7 に記載の発明は、前記活物質粒径の異なる 2 層の活物質層は、集電体側の前記活物質層の活物質粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $5 \mu\text{m}$ 未満であり、セパレータ側の前記活物質層の活物質粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 1 7 】

請求項 8 に記載の発明は、前記正極の活物質がリチウムマンガン酸化物であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 1 8 】

請求項 9 に記載の発明は、前記非水電解液の電解質濃度が $1.0 \sim 3.0 \text{mol/l}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 1 9 】

請求項 10 に記載の発明は、前記非水電解液の電解質濃度が $1.5 \sim 2.5 \text{mol/l}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 2 0 】

請求項 11 に記載の発明は、前記電解質は LiPF_6 、または LiBF_4 であることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載のリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 2 1 】

【発明の効果】

以上のように構成された本発明によれば、各請求毎に次のような効果を奏する。

【 0 0 2 2 】

請求項 1 に記載の発明にあつては、活物質の粒径および活物質層の厚さを好ましい範囲に規定することにより、出力密度を向上させることができる。

【 0 0 2 3 】

請求項 2 および 3 に記載の発明にあつては、空隙率を好ましい範囲に規定することによりより効果的に出力密度を向上させることができる。

【 0 0 2 4 】

請求項 4 および 5 に記載の発明にあっては、活物質層を空隙率の異なる 2 層構造にすることにより、エネルギー密度を低下させることなく出力密度を向上させることができる。

【 0 0 2 5 】

請求項 6 および 7 に記載の発明にあっては、活物質層を活物質粒径の異なる 2 層構造にすることにより、エネルギー密度を低下させることなく出力密度を向上させることができる。

【 0 0 2 6 】

請求項 8 に記載の発明にあっては、正極活物質をリチウムマンガン酸化物に規定することにより、請求項 1 ～ 7 の効果をより大きく得ることができる。

【 0 0 2 7 】

請求項 9 および 1 0 に記載の発明にあっては、非水電解液の電解質濃度を好ましい範囲に規定することにより、より効果的に出力密度を向上させることができる。

【 0 0 2 8 】

請求項 1 1 に記載の発明にあっては、電気伝導率の高い化合物を使用することにより出力密度を向上させることができる。

【 0 0 2 9 】

【発明の実施の形態】

まず、本発明のリチウムイオン二次電池の一般的な形態について説明する。

【 0 0 3 0 】

リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な材料からなる正極および負極と、リチウムイオン伝導性のある非水電解質とを含む、充放電可能な電池であり、正極および負極は直接接触してショートしないようにセパレーターで分離される。正極および負極は、通常は正極集電体および負極集電体の両面に正極活物質および負極活物質を塗布形成することによって作製され、正極－セパレーター－負極－セパレーターの順に幾層にも積層した構造や、この順序に積層されたシートを渦巻き状に巻き取ったいわゆるジェリーロールタイプなどの

電極素子構造をとることができる。

【0031】

正極活物質としては、リチウム金属酸化物、リチウム金属酸化物の一部を他の元素で置換した複合酸化物、マンガン酸化物など各種公知の正極活物質を適宜使用することができる。具体的には、リチウム金属酸化物としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_xFeO_y 、 $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$ 等が挙げられ、リチウム金属酸化物の一部を他の元素で置換した複合酸化物としては $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (MはMn、Ni、Vなど) や $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (MはLi、Ni、Cr、Fe、Coなど) 等が挙げられ、マンガン酸化物としては $\lambda\text{-MnO}_2$ 、 MnO_2 と V_2O_5 の複合体、三成分複合酸化物である $\text{MnO}_2 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x \leq 0.3$) 等が挙げられる。

【0032】

負極活物質としては、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラファイト、活性炭などの炭素材料、 $\text{SnB}_x\text{P}_y\text{O}_z$ 、 Nb_2O_5 、 LiTi_xO_y 、 LiFe_xN_y 、 LiMn_xN_y などの金属酸化物などを単独または混合して使用できる。ここで、ハードカーボンとは3000℃で熱処理しても黒鉛化しない炭素材料をいい、ソフトカーボンとは2800～3000℃で熱処理した際に黒鉛化する炭素材料をいう。なお、ハードカーボンの製造には、フラン樹脂、0.6～0.8のH/C原子比を有する石油ピッチに酸素架橋した有機材料などを出発原料とする方法など各種公知の技術を用いることができ、ソフトカーボンの製造には、石炭、高分子化合物（ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラートなど）、ピッチ等を出発原料とする方法など各種公知の技術を用いることができる。

【0033】

上記正極活物質および負極活物質を正極集電体および負極集電体上に形成して正極および負極を作製する際にも各種公知の技術を使用できる。例えば、正極を製造する際には、正極活物質を溶媒中でバインダーと混合してペースト状にし、このペーストを正極集電体にコーティングし、乾燥する方法を用いることができる。負極も同様に、負極活物質を溶媒中でバインダーと混合してペースト状にし

、このペーストを負極集電体にコーティングし、乾燥する方法を用いることができ、通常集電体の両面にコーティングが施される。なお、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック等の導電剤をペースト中に加えてもよい。活物質とバインダーとの混合割合は、電極の形状に合わせて適宜決定することが好ましく、コーティングには各種公知の方法を用いることができる。

【0034】

集電体は、リチウムイオン二次電池に使用されている各種公知の材料を用いることができ、具体的には、正極集電体としてはアルミニウム箔などが、負極集電体としては銅箔などが挙げられる。

【0035】

バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレンなどを挙げることができ、溶媒としてはバインダーを溶解させる各種極性溶媒が使用できる。具体的には、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、N-メチルピロリドン (NMP) などが挙げられる。なお、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを使用した場合はN-メチルピロリドンを用いることが好ましい。

【0036】

非水電解液としては、リチウムイオン伝導性のある各種溶液が好ましく、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC) 等の環状炭酸エステルを単体または適宜組み合わせで使用することができる。また、電気伝導度を高くし、かつ適切な粘度を有する電解液を得るため、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、 γ -ブチラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等を併用してもよい。

【0037】

非水電解液中の電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 などが挙げられる。

【0038】

セパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン

系樹脂の微多孔膜などを使用できる。

【 0 0 3 9 】

本発明に係る二次電池を製造する際には上記した正極、負極、非水電解液、セパレーターを適宜組み合わせて製造することができる。また、電池缶、電池形状などについても、公知の各種材質、形状を適用することができる。

【 0 0 4 0 】

以下、本願に係る発明について詳細に説明する。

【 0 0 4 1 】

本願の第 1 の発明は、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な正極と、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解液とを含むリチウムイオン二次電池において、活物質の粒径を $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、活物質層の厚さを $20\sim 80\mu\text{m}$ 、より好ましくは $20\sim 30\mu\text{m}$ に規定するものである。なお、本発明において活物質層とは集電体上に形成される活物質を含む層をいい、例えば上述したように溶媒中で活物質、バインダー等の各種組成物を混合することにより作製されたペーストを集電体表面にコーティングし、乾燥することにより形成された層をいい、通常の方法に従って集電体の両面に活物質層が形成されたときは、両活物質層それぞれについて本発明の規定を適用することが好ましい。また、本発明において粒径とは平均粒径を指すものである。

【 0 0 4 2 】

活物質の粒径が大きいと、大電流放電時は膜厚方向の電極内電解液中のリチウムイオンの輸送よりも活物質粒子内のリチウムイオン拡散が律速段階となってしまう、出力密度低下の原因となる。従って、活物質の粒径は $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なお、活物質の粒径の下限值は特に規定するものではないが、実際的には $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが適当である。また、膜厚が $20\mu\text{m}$ より小さいと活物質量の不足により出力密度が小さくなり好ましくなく、膜厚が $80\mu\text{m}$ を超えると、内部抵抗が増し出力密度が小さくなるため好ましくない。

【 0 0 4 3 】

上述した、活物質の粒径が $5\mu\text{m}$ 以下といった活物質粒径が小さい条件下では

、大電流放電時は膜厚方向の電極内電解液中のリチウムイオンの輸送が律速段階になっていると考えられる。よって空隙率を大きくすると電極内の電解液量が増え、膜厚方向の電極内電解液中のリチウムイオンの輸送力が増し、より出力密度を向上させることができる。しかし、空隙率が50%未満だと活物質の量に対応した電解液量が確保できないため、抵抗が増大し出力密度が低下する。このため空隙率は50%以上であることが好ましい。また、空隙率が60%を超えると活物質量の不足、すなわち電極表面積の減少により出力密度が徐々に低下していくため、空隙率は50～60%であることがより好ましい。

【0044】

逆に、活物質粒径が5 μm よりも大きい条件下では、活物質粒子内のリチウムイオン拡散が律速段階となっているため、空隙率を増加させる、すなわち電極内電解液量を増加させても出力密度の向上は図れず、活物質の量が減少するため却って出力密度が低下する。

【0045】

このように空隙率を規定することによる出力密度の向上を図るためには、活物質層の膜厚は20 μm 以上あることが好ましい。これは、膜厚が薄いと膜厚方向の電極内電解液中のリチウムイオン輸送の影響が小さく、空隙率の影響が小さくなるためである。

【0046】

また、活物質層は空隙率の異なる2層の活物質層が積層された構造とすることもできる。空隙率の異なる2層構造とすることにより、エネルギー密度を犠牲にせずに、出力密度を向上させることができる。具体的には、セパレーター側の活物質層の空隙率を大きくし、集電体側の活物質層の空隙率を小さくすることが好ましい。セパレーター付近の活物質層の空隙率を大きくすることにより、セパレーター付近の電解液量を増加することができ、リチウムイオンの輸送力を高めることができる。また、集電体付近の空隙率を小さくすることにより、集電体付近の活物質の利用度を向上させることができる。このような特性を考慮して、活物質内拡散と電解液中輸送とのバランスをとることにより出力密度を効果的に向上されることが可能となる。また、エネルギー密度は、活物質層の平均空隙率およ

び活物質質量に影響されるため、適宜調整することによりエネルギー密度を犠牲にせずに出力密度を向上させることができる。例えば、1層構造（空隙率50%、厚さ60 μm ）の電極と、2層構造（集電体側の空隙率40%、厚さ30 μm ；セパレーター側の空隙率60%、厚さ30 μm ）の電極のエネルギー密度は等しくなる。これらの2電極の、平均空隙率および活物質質量が等しいからである。

【0047】

なお、空隙率の異なる2層の活物質層は、厚さがそれぞれ20～30 μm が好ましく、20～25 μm がより好ましく、2層の活物質層の厚さが異なってもよい。活物質層の厚さが30 μm より大きいとエネルギー密度が小さくなる傾向があり、30 μm 以下であると集電体側の活物質層の利用率が向上するからである。集電体側の活物質層の空隙率は、30%以上、50%未満が好ましく、40%以上、50%未満がより好ましい。セパレーター側の活物質層の空隙率は、50～60%が好ましく、50～55%がより好ましい。空隙率をこの範囲に調整することで、より大きな効果を得ることができる。

【0048】

本願の第2の発明は、活物質粒径の異なる2層の活物質層からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池である。このような構成により出力密度の向上が図れる。

【0049】

大電流放電時は膜厚方向の電極内電解液中のリチウムイオンの輸送が律速段階になり、集電体付近の電極活物質が有効に利用できず、出力密度が低下する原因となる。この問題を解決するために、電極のセパレーター付近の活物質の粒径を大きくすることが好ましい。これによりセパレーター付近の電極表面積が減少し、セパレーター付近の活物質の利用率が低下し、リチウムイオンが集電体付近まで輸送されやすくなることができる。このため、集電体付近の電極活物質の利用率が向上し、トータルとしては、電極活物質の利用率が向上する、すなわち出力密度が向上する。また、1層構造の電池と2層構造の電池との全体での活物質質量が等しくなるように適宜調節することによりエネルギー密度を犠牲にせずに出力密度を向上させることができる。

【0050】

また、2層構造をとることによる効果は、電極のセパレーター付近の活物質の粒径を大きくし、セパレーター付近の活物質の利用率を低下させることによって発現するものである。したがって、セパレーター側の活物質層の厚さが必要以上に厚いとセパレーター付近の活物質の利用率が向上してしまい、本発明の効果が小さくなるので好ましくない。また集電体側の活物質層の厚さについても、必要以上に厚いと出力密度が低下するため好ましくない。このため、それぞれ活物質層の厚さは $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $25\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。活物質層の厚さの下限値は、エネルギー密度の低下を防ぐためそれぞれ $20\mu\text{m}$ であることが好ましい。活物質層の厚さが $20\mu\text{m}$ 未満であると、電池における集電体等の重量比率が大きくなるからである。

【0051】

また、活物質粒径の異なる2層の活物質層は、集電体側の活物質層の活物質粒径が $5\mu\text{m}$ 以上またはセパレーター側の活物質層の活物質粒径が $5\mu\text{m}$ 未満であると、本発明の出力密度を向上させる効果が少なくなるので好ましくない。集電体側の活物質粒径の下限値は特に限られるものではないが、実際的には $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが適当である。また、セパレーター側の活物質層の活物質粒径の上限は、活物質粒径が活物質層の厚さより大きくならない範囲で適宜選択することが好ましい。上記観点から、集電体側の活物質層の活物質粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 未満がより好ましい。セパレーター側の活物質層の活物質粒径は $5\sim 20\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\sim 10\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0052】

なお、活物質の粒径は出発原料の粒径、または分級により調整することができ、空隙率は活物質と導電剤を含むペーストを集電体に塗布し、乾燥した後、プレスするときの圧力を変化させることにより調整できる。

【0053】

上記説明においては、2層構造を例にとって説明したが、3層以上の多層構造においても活物質層の空隙率、活物質の粒径、および活物質層の厚さを調整する

ことにより本発明の効果を得ることが可能である。

【0054】

多層構造は、まず、1層目を集電体上に塗布形成し、その上に2層目を塗布形成する方法により順次n層まで塗布形成することができる他、異なる大きさを持つ粒子の沈降速度の差異を利用して多層構造にすることも可能である。

【0055】

なお、本発明の前記第1の発明および第2の発明においては、高い出力密度を得る観点から、正極活物質はリチウムマンガ氧化物であることが好ましい。マンガはコバルトやニッケルに比べてはるかに安価であり、資源的にも豊富であるため製造コストの点からも好ましい。リチウムマンガ氧化物の具体例としては、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 が挙げられる。

【0056】

また、本発明のリチウムイオン二次電池において、より出力密度を向上させるためには、前記第1の発明および第2の発明において、非水電解液の電解質濃度が $1.0 \sim 3.0 \text{ mol/l}$ であることが好ましく、 $1.5 \sim 2.5 \text{ mol/l}$ であることがより好ましい。このような範囲の電解質濃度を使用することにより活物質内拡散と電解液中輸送とのバランスをとることができ好適な出力密度が得られる。

【0057】

活物質粒径が小さい、または空隙率が大きな条件下では大電流放電時は膜厚方向の電極内電解液中のリチウムイオンの輸送が律速段階になる。よって電解質濃度を大きくすると、濃度分極が抑えられ、膜厚方向の電極内電解液中のリチウムイオンの輸送力が増し、出力密度が向上する。電解質濃度が 3.0 mol/l を超えると電解液のリチウムイオン伝導度の影響があらわれ出力密度が低下するため好ましくなく、電解質濃度が 1.0 mol/l 未満であると、電池の内部抵抗が増加するため好ましくない。また、電解質濃度を $1.5 \sim 2.5 \text{ mol/l}$ の範囲に調製することにより、放電時の電圧を高くかつ安定させることができる。

【0058】

活物質の粒径と電解質濃度との関係も出力密度に影響を及ぼしうる。すなわち

、活物質の粒径が $5\mu\text{m}$ より大きい条件下では、大電流放電時は膜厚方向の電極内電解液中のリチウムイオンの輸送よりも、活物質粒子内のリチウムイオン拡散が律速段階になる。このため、電解液濃度の影響は少なく、電解質の濃度を上げても出力密度がそれほど向上しない。よって、活物質層が2層以上の多層構造であるときは、集電体側の活物質層の活物質粒径を $5\mu\text{m}$ 未満にすることが好ましい。

【0059】

また、電解質は、電気伝導率の高い化合物を使用することにより出力密度を向上させる観点から LiPF_6 、または LiBF_4 であることが好ましい。

【0060】

なお、本発明においては活物質の粒径はふるい分け試験や沈降法などの各種粒度分布を測定する方法、空隙率は構成材料の比重、活物質層厚さはマイクロメーターによりそれぞれ測定することができる。

【0061】

【実施例】

1. 活物質粒径、活物質層厚さ、および空隙率の出力密度に及ぼす影響調査
＜実施例1＞

正極活物質として平均粒径 $3\mu\text{m}$ のリチウムマンガン酸化物(LiMnO_2)を用いた。この活物質の比表面積は約 $3\text{m}^2/\text{g}$ であった。この粒径 $3\mu\text{m}$ の活物質75質量%と、導電剤としてアセチレンブラック10質量%と、バインダーとしてPVDF15質量%とを、NMP中で混合しアルミ箔(集電体)上に塗布し、活物質層厚さ $60\mu\text{m}$ で活物質層の空隙率が異なる複数の正極を作製した。空隙率は溶剤の量、乾燥条件や、電極のプレスにより調整した。負極活物質には金属リチウムを用い、電解液には1Mの LiPF_6 を溶解させたPCとDMCとの混合物(体積比1:1)を用いて正極の活物質層の空隙率が異なる複数のリチウムイオン二次電池を製造した。

【0062】

＜比較例1＞

平均粒径が $30\mu\text{m}$ である以外は実施例1と同様の方法により空隙率の異なる

複数のリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 6 3 】

＜比較例 2＞

活物質層厚さが $10\ \mu\text{m}$ である以外は実施例 1 と同様の方法により空隙率の異なる複数のリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 0 6 4 】

図 1 に実施例 1、比較例 1 および比較例 2 の空隙率と出力密度（空隙率 40% の出力密度を 1 としたときの相対値）との関係を示す。実施例 1 の電池の出力密度は空隙率 50～60% で最大になったのに対し、比較例 1 および比較例 2 の電池は空隙率が大きくなるほど出力密度は低下した。

【 0 0 6 5 】

2. 活物質層を空隙率の異なる 2 層構造にすることの影響調査

＜実施例 2＞

正極活物質として平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ のリチウムマンガン酸化物 (LiMnO_2) を用いた。この活物質の比表面積は約 $3\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。この粒径 $3\ \mu\text{m}$ の活物質 75 質量%と、導電剤としてアセチレンブラック 10 質量%と、バインダーとして PVDF 15 質量%とを、NMP 中で混合しアルミ箔（集電体）上に塗布し、活物質層の空隙率が 40% で活物質層厚さ $30\ \mu\text{m}$ の正極を作製した。この正極に、同様の正極活物質組成物を塗布し、活物質層の空隙率が 60% で活物質層厚さ $30\ \mu\text{m}$ の活物質層を積層した。空隙率は溶剤の量、乾燥条件や電極のプレスにより調整した。このようにして活物質層の厚さ $60\ \mu\text{m}$ の正極を製造し、負極活物質には金属リチウムを用い、電解液には 1M の LiPF_6 を溶解させた PC と DMC との混合物（体積比 1 : 1）を用いてリチウムイオン二次電池を製造した。

【 0 0 6 6 】

＜実施例 3＞

正極活物質として平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ のリチウムマンガン酸化物 (LiMnO_2) を用いた。この活物質の比表面積は約 $3\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。この粒径 $3\ \mu\text{m}$ の活物質 75 質量%と、導電剤としてアセチレンブラック 10 質量%と、バインダー

としてPVDF 15質量%とを、NMP中で混合しアルミ箔（集電体）上に塗布し、活物質層の空隙率が50%で活物質層厚さ60 μ mの正極を作製した。空隙率は溶剤の量、乾燥条件や、電極のプレスにより調整した。負極活物質には金属リチウムを用い、電解液には1MのLiPF₆を溶解させたPCとDMCとの混合物（体積比1：1）を用いてリチウムイオン二次電池を製造した。

【0067】

<実施例4>

正極活物質として平均粒径3 μ mのリチウムマンガン酸化物（LiMnO₂）を用いた。この活物質の比表面積は約3m²/gであった。この粒径3 μ mの活物質75質量%と、導電剤としてアセチレンブラック10質量%と、バインダーとしてPVDF 15質量%とを、NMP中で混合しアルミ箔（集電体）上に塗布し、活物質層の空隙率が40%で活物質層厚さ20 μ mの正極を作製した。この正極に、同様の正極活物質組成物を塗布し、活物質層の空隙率が60%で活物質層厚さ40 μ mの活物質層を積層した。空隙率は溶剤の量、乾燥条件や電極のプレスにより調整した。このようにして活物質層の厚さ60 μ mの正極を製造し、負極活物質には金属リチウムを用い、電解液には1MのLiPF₆を溶解させたPCとDMCとの混合物（体積比1：1）を用いてリチウムイオン二次電池を製造した。

【0068】

図2に実施例2～4の電池の出力密度（実施例3の出力密度を1としたときの相対値）を示す。出力密度は活物質層を2層構造とすることにより向上した。また、2層構造とした場合は各活物質層の厚さを30 μ m以下としたとき、より効果的に出力密度を向上させることができた。

【0069】

また、図3に実施例2～4の電池のエネルギー密度（実施例3のエネルギー密度を1としたときの相対値）を示す。実施例2と実施例3のエネルギー密度は等しかった。これは、実施例2と実施例3の平均空隙率が等しく、正極活物質量が等しいためである。実施例4は活物質層が1層構造である実施例3に比べて、出力密度は向上したが、エネルギー密度の点では劣った。

【0070】

3. 活物質層を活物質粒径の異なる2層構造にすることの影響調査

<実施例5>

正極活物質として平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ および $9\ \mu\text{m}$ の2種類のリチウムマンガン酸化物 (LiMnO_2) を用いた。この平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の活物質75質量%と、導電剤としてアセチレンブラック10質量%と、バインダーとしてPVDF15質量%とを、NMP中で混合しアルミ箔(集電体)上に塗布し、活物質層厚さ $30\ \mu\text{m}$ の正極を作製した。この正極に、平均粒径 $9\ \mu\text{m}$ の活物質を用いて同様にし、厚さ $30\ \mu\text{m}$ の活物質層を積層した。このようにして活物質層の厚さ $60\ \mu\text{m}$ の正極を製造し、負極活物質には金属リチウムを用い、電解液には1Mの LiPF_6 を溶解させたPCとDMCとの混合物(体積比1:1)を用いてリチウムイオン二次電池を製造した。

【0071】

<実施例6>

正極活物質として平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ のリチウムマンガン酸化物 (LiMnO_2) を用いて、実施例5と同様の方法で活物質層厚さ $60\ \mu\text{m}$ の正極を作製し、負極活物質には金属リチウムを用い、電解液には1Mの LiPF_6 を溶解させたPCとDMCとの混合物(体積比1:1)を用いてリチウムイオン二次電池を製造した。

【0072】

図4に実施例5および実施例6の出力密度(実施例6の出力密度を1としたときの相対値)を示す。粒径の異なる2層構造とした実施例5の方がより高い出力密度を示した。また、図5に実施例5および実施例6のエネルギー密度(実施例6のエネルギー密度を1としたときの相対値)を示す。実施例5および実施例6ではエネルギー密度が等しかった。これは、実施例5と実施例6の正極活物質の量が等しいためである。

【0073】

4. 活物質粒径が異なる2層構造における活物質層厚さの影響調査

<比較例2>

正極活物質として平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ および $9\ \mu\text{m}$ の 2 種類のリチウムマンガニ酸化物 (LiMnO_2) を用いた。この平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の活物質 75 質量%と、導電剤としてアセチレンブラック 10 質量%と、バインダーとして PVDF 15 質量%とを、NMP 中で混合しアルミ箔 (集電体) 上に塗布し、活物質層厚さ $20\ \mu\text{m}$ の正極を作製した。この正極に、平均粒径 $9\ \mu\text{m}$ の活物質を用いて同様にし、厚さ $40\ \mu\text{m}$ の活物質層を積層した。このようにして活物質層の厚さ $60\ \mu\text{m}$ の正極を製造し、負極活物質には金属リチウムを用い、電解液には 1M の LiPF_6 を溶解させた PC と DMC との混合物 (体積比 1 : 1) を用いてリチウムイオン二次電池を製造した。

【0074】

図 6 に比較例 2 および前記実施例 6 の出力密度 (比較例 2 の出力密度を 1 としたときの相対値) を示す。比較例 2 の出力密度が低いのはセパレーター側の活物質層の活物質粒径が大きいためセパレーター付近の活物質の利用率が低下し、かつセパレーター側の活物質層の厚さを大きくしたため集電体付近の活物質の利用率も低下したためである。また、図 7 に比較例 2 および前記実施例 6 のエネルギー密度 (比較例 2 のエネルギー密度を 1 としたときの相対値) を示す。比較例 2 と実施例 6 とではエネルギー密度が等しかった。これは、比較例 2 と実施例 6 との正極活物質量が等しいためである。

【0075】

5. 活物質粒径および電解質濃度の出力密度への影響調査

<実施例 7>

正極活物質として平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ のリチウムマンガニ酸化物 (LiMnO_2) を用いた。この粒径 $3\ \mu\text{m}$ の活物質 75 質量%と、導電剤としてアセチレンブラック 10 質量%と、バインダーとして PVDF 15 質量%とを、NMP 中で混合しアルミ箔 (集電体) 上に塗布し、活物質層厚さ $60\ \mu\text{m}$ の正極を作製した。負極活物質には金属リチウムを用い、電解液には濃度の異なる LiPF_6 を溶解させた PC と DMC との混合物 (体積比 1 : 1) を用いて複数のリチウムイオン二次電池を製造した。

【0076】

<比較例3>

正極活物質として平均粒径 $30\mu\text{m}$ のリチウムマンガン酸化物(LiMnO_2)を用いた以外は実施例7と同様の方法でリチウムイオン二次電池を製造した。

【0077】

図8に実施例7および比較例3の電解質濃度と出力密度(電解質濃度が 1mol/l のときの出力密度を1としたときの相対値)との関係を示す。実施例7は電解質濃度 2mol/l のとき出力密度が最大となった。これに対して、比較例3は電解質濃度を大きくしても出力密度の向上は見られなかった。

【0078】

6. 活物質層の厚さおよび電解質濃度の出力密度への影響調査

<実施例8>

正極活物質として平均粒径 $3\mu\text{m}$ のリチウムマンガン酸化物(LiMnO_2)を用いた。この粒径 $3\mu\text{m}$ の活物質75質量%と、導電剤としてアセチレンブラック10質量%と、バインダーとしてPVDF15質量%とを、NMP中で混合しアルミ箔(集電体)上に塗布し、異なる活物質層厚さの正極を作製した。負極活物質には金属リチウムを用い、電解液には濃度 2mol/l の LiPF_6 を溶解させたPCとDMCとの混合物(体積比1:1)を用いて正極の活物質層の膜厚が異なる複数のリチウムイオン二次電池を製造した。

【0079】

<実施例9>

電解液に 1mol/l の LiBF_4 を用いた以外は実施例8と同様の方法でリチウムイオン二次電池を製造した。

【0080】

図9に実施例8および実施例9の膜厚と出力密度(実施例9の膜厚が $100\mu\text{m}$ のときの出力密度を1としたときの相対値)との関係を示す。電解質および電解質濃度が好適な実施例8の出力密度が約2倍高かった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 空隙率と出力密度との関係を示すグラフである。

【図2】 本発明に係る実施例と出力密度との関係を示すグラフである。

【図 3】 本発明に係る実施例とエネルギー密度との関係を示すグラフである。

【図 4】 本発明に係る実施例の出力密度を示すグラフである。

【図 5】 本発明に係る実施例のエネルギー密度を示すグラフである。

【図 6】 本発明に係る実施例および比較例の出力密度を示すグラフである。

【図 7】 本発明に係る実施例および比較例のエネルギー密度を示すグラフである。

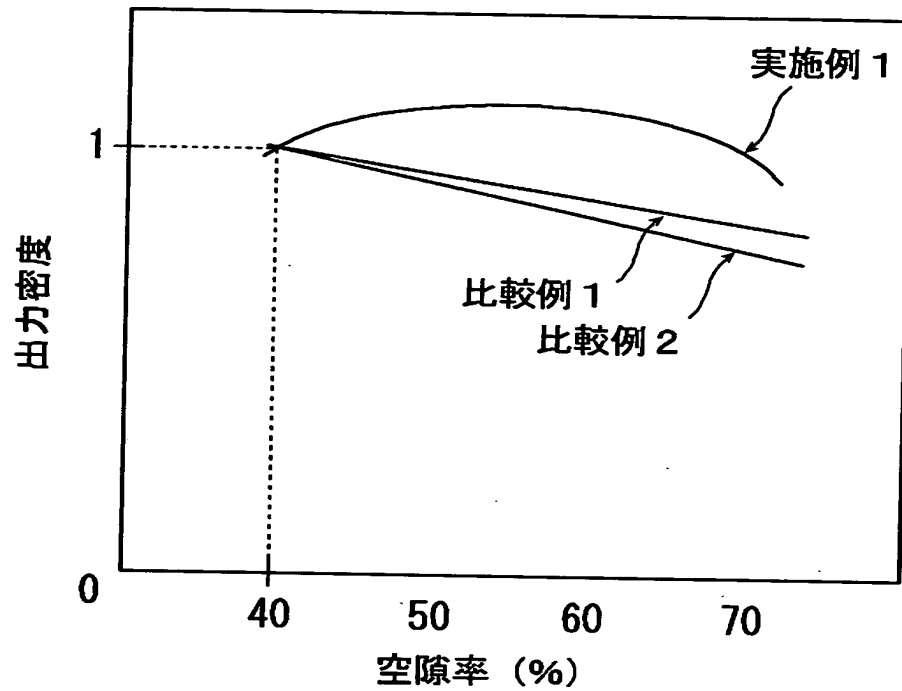
【図 8】 電解質濃度と出力密度との関係を示すグラフである。

【図 9】 活物質層厚さと出力密度との関係を示すグラフである。

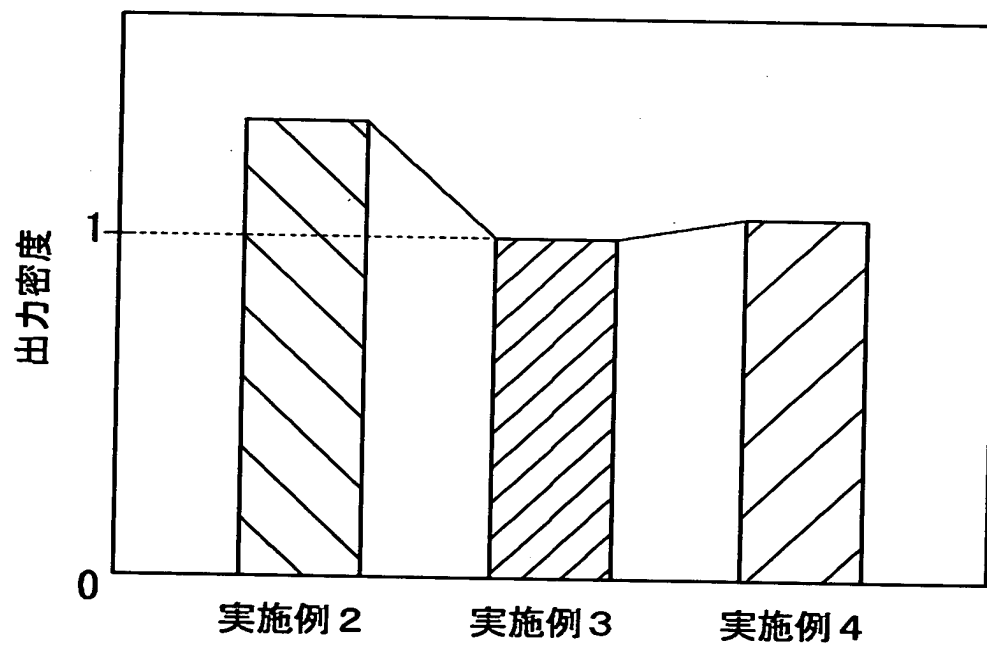
【書類名】

図面

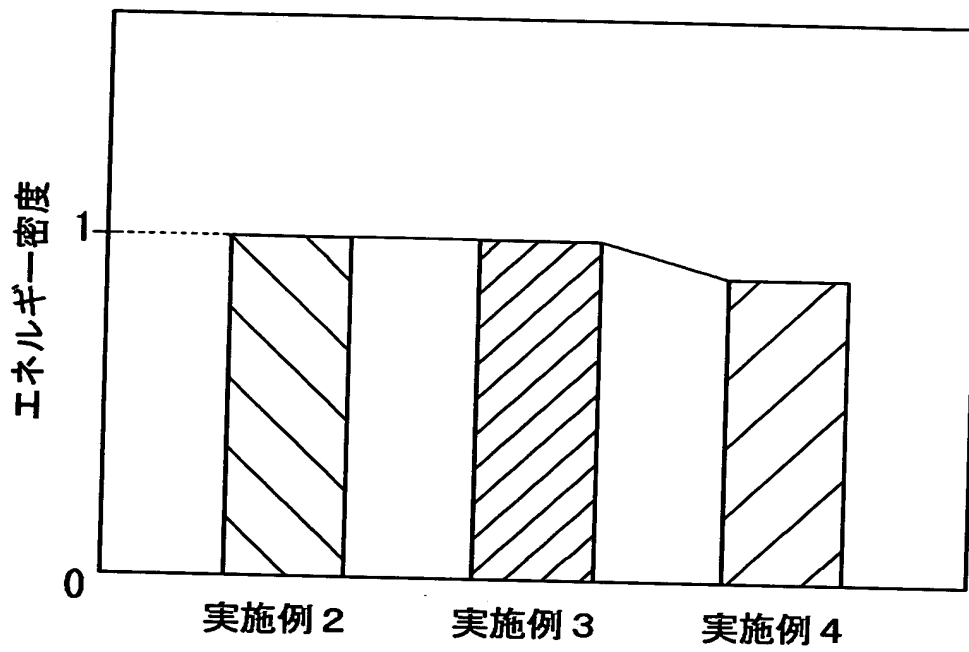
【図 1】



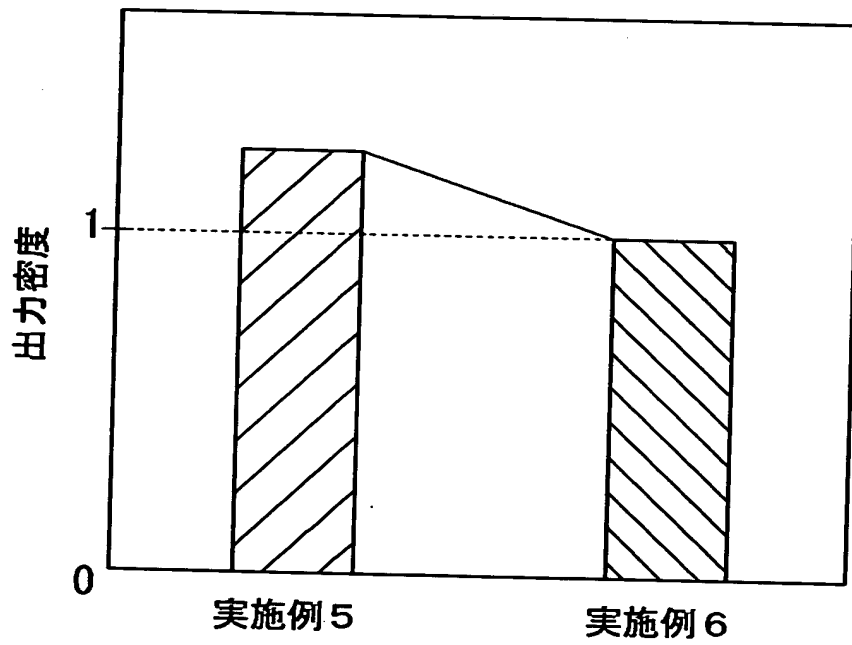
【図 2】



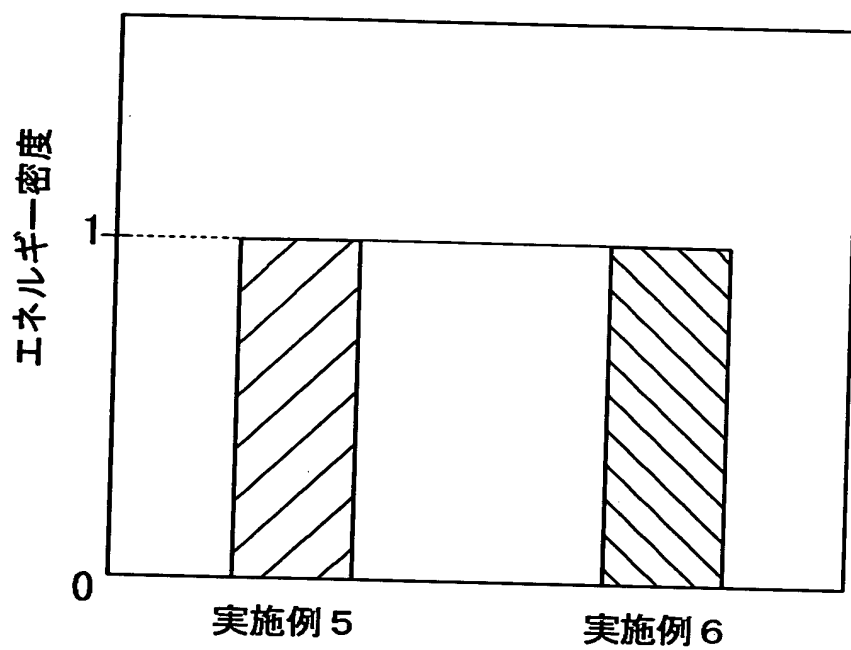
【図 3】



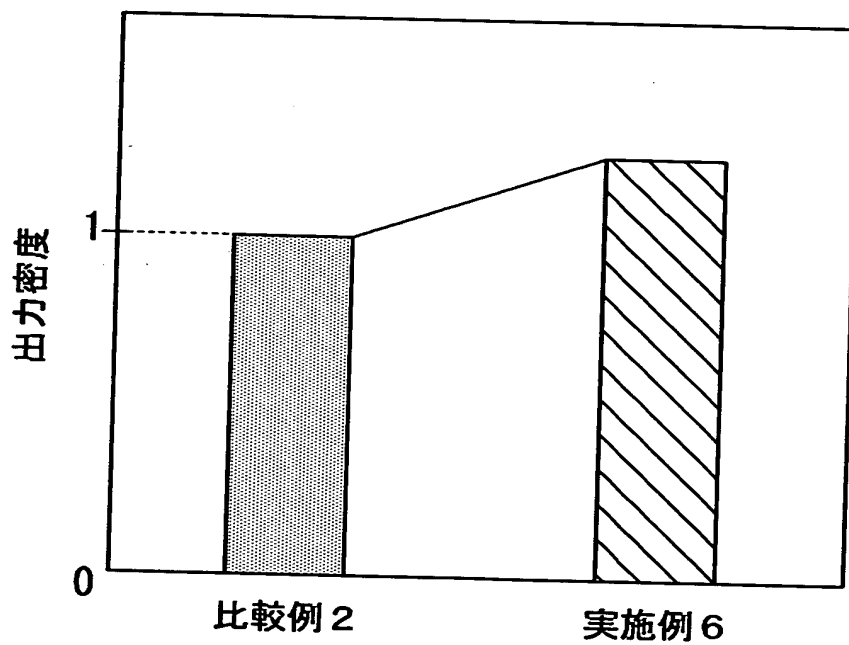
【図 4】



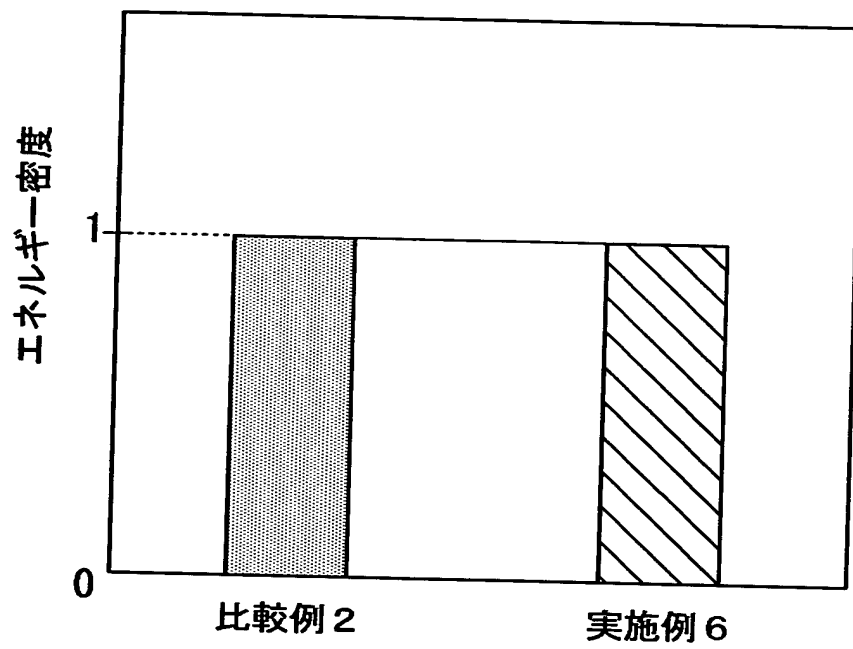
【図5】



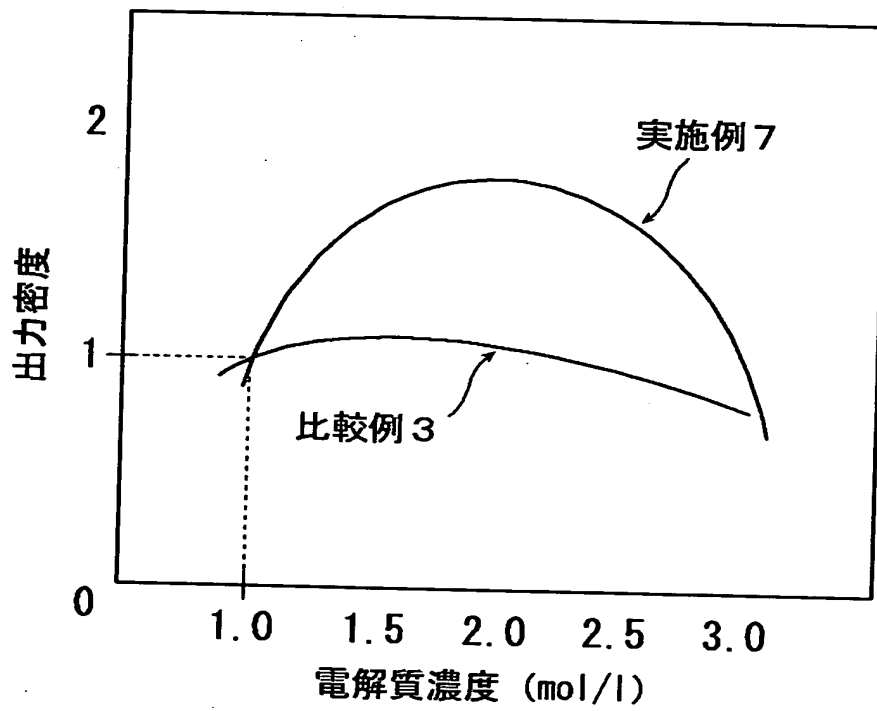
【図6】



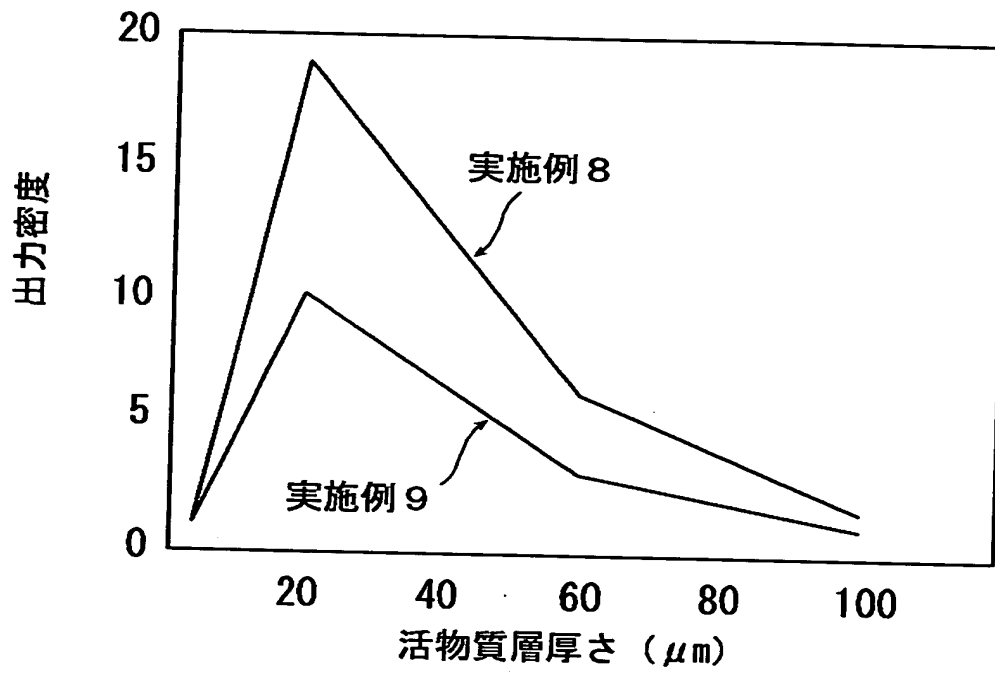
【図7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 出力密度が向上したリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンの吸蔵放出が可能な正極と、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解液とを含み、活物質粒径の異なる2層の活物質層からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池、ただし前記活物質粒径の異なる2層の活物質層は、集電体側の前記活物質層の活物質粒径が $5\mu\text{m}$ 未満であり、セパレータ側の前記活物質層の活物質粒径が $5\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
氏 名	日産自動車株式会社